

(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2004 年 3 月 18 日 (18.03.2004)

PCT

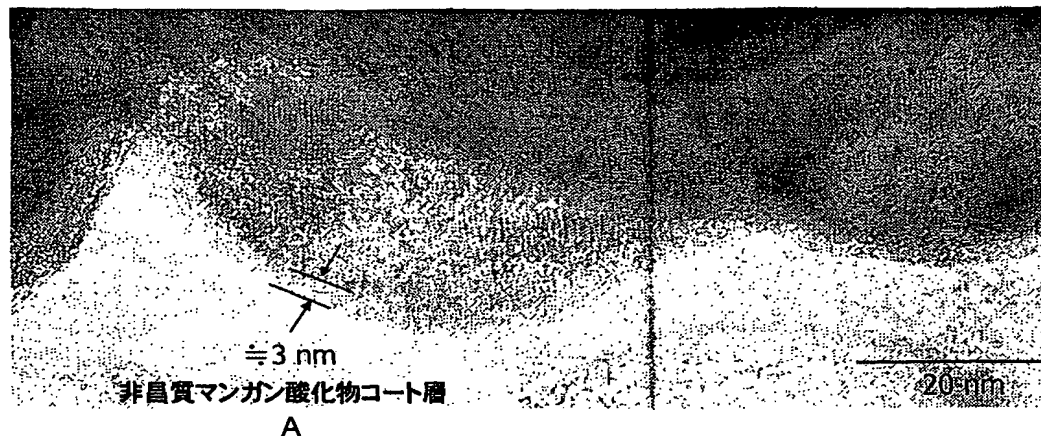
(10) 国際公開番号
WO 2004/022484 A1

- | | |
|---|---|
| <p>(51) 国際特許分類:
9/058, H01M 4/02, 10/40</p> <p>(21) 国際出願番号:
PCT/JP2003/011252</p> <p>(22) 国際出願日:
2003 年 9 月 3 日 (03.09.2003)</p> <p>(25) 国際出願の言語:
日本語</p> <p>(26) 国際公開の言語:
日本語</p> <p>(30) 優先権データ:
特願2002-260671 2002 年 9 月 5 日 (05.09.2002) JP
特願2002-260674 2002 年 9 月 5 日 (05.09.2002) JP
特願2002-260677 2002 年 9 月 5 日 (05.09.2002) JP</p> | <p>(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 独立行政法人産業技術総合研究所 (NATIONAL INSTITUTE OF ADVANCED INDUSTRIAL SCIENCE AND TECHNOLOGY) [JP/JP]; 〒100-8921 東京都千代田区霞ヶ関 1 丁目 3 番 1 号 Tokyo (JP).</p> <p>(72) 発明者; および
(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 本間 格 (HOMMA, Itaru) [JP/JP]; 〒305-8568 茨城県つくば市梅園 1-1-1 中央第 2 独立行政法人産業技術総合研究所内 Ibaraki (JP). 日比野 光宏 (HIBINO, Mitsuhiro) [JP/JP]; 〒305-8658 茨城県つくば市梅園 1-1-1 中央第 2 独立行政法人産業技術総合研究所内 Ibaraki (JP). 周 豪慎 (ZHOU, Haoshen) [CN/JP]; 〒305-8568 茨</p> |
|---|---|

[続葉有]

(54) Title: CARBON FINE POWDER COATED WITH METAL OXIDE, METAL NITRIDE OR METAL CARBIDE, PROCESS FOR PRODUCING THE SAME, AND SUPERCAPACITOR AND SECONDARY BATTERY USING THE CARBON FINE POWDER

(54) 発明の名称: 金属酸化物、金属窒化物又は金属炭化物コート炭素微粉末、その製造方法、当該炭素微粉末を用いたスーパーキャパシター及び二次電池



A...LAYER COATED WITH AMORPHOUS MANGANESE OXIDE

(57) Abstract: Carbon fine powder comprising a carbon fine powder of large specific surface area having its surface coated with a uniform thin film layer of metal oxide, metal nitride or metal carbide as an electrode active substance material by inducing sonochemical reaction. The obtained carbon fine powder has a low electrical resistance, and the surface coating layer thereof permits rapid electrochemical reaction (pseudo-capacity). This coated carbon fine powder, a process for producing the same, and a supercapacitor and secondary battery using the carbon fine powder are disclosed.

(57) 要約: 超音波化学反応(Sonochemical Reaction)を起こさせることにより、比表面積の大きい炭素微粉末の表面に、電極活物質材料である金属酸化物、金属窒

[続葉有]



城県 つくば市 梅園 1-1-1 中央第2 独立行政法人
産業技術総合研究所内 Ibaraki (JP).

(81) 指定国 (国内): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国 (広域): ARIPO 特許 (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア特許 (AM,

AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ特許 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI 特許 (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

- 国際調査報告書
- 請求の範囲の補正の期限前の公開であり、補正書受領の際には再公開される。

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

明細書

金属酸化物、金属窒化物又は金属炭化物コート炭素微粉末、その製造方法、当該炭素微粉末を用いたスーパーキャパシター及び二次電池

技術分野

本発明は、二次電池やキャパシターなど電気化学的装置に適用できる新しい素材である金属酸化物、金属窒化物又は金属炭化物コート炭素微粉末及びその製造方法に関し、さらに詳しくは、ナノメートルレベルで均一にコーティングされた電気化学的活性層を有する炭素微粉末、その製造方法、当該炭素微粉末を用いたスーパーキャパシター及び二次電池を提供するものである。

背景技術

高パワー型の蓄電機器として炭素繊維電極を用いた電気二重層キャパシター (EDLC) が既に製品化されている。しかしながら充放電速度は大きい、エネルギー密度は極めて小さく、エネルギーおよび出力密度はそれぞれ1Wh/kgおよび1kW/kg程度に留まり、用途は時計やメモリーバックアップ電源などに限られている。他方、負荷平準化などの電力システムや電気自動車のエネルギー回生などへの応用を想定した場合には、約1桁におよぶエネルギー密度と出力密度の向上が要求される。

これを実現するためには、EDLCそのものの性能を向上させるというアプローチのほかに、エネルギー密度的に圧倒的に有利な電気化学反応 (faradaic process) に伴う擬似容量を積極的に利用しようとするコンセプトがある。

すなわち、電気化学的活性物質の表面に存在する擬似容量 (Pseudo-capacitance) は電気化学反応を伴う電気二重層容量、つまり電気化学二重層 (Electrochemical Double Layer) であるため速い充放電速度を有しているだけでなく、巨大なエネルギー貯蔵容量も有しているのが特長である。また、スーパーキャパシターのコンセプトは活物質表面の電気化学反応により生じる巨

大な疑似容量メカニズムを利用した超高速充放電出来る２次電池であり、理論上、高エネルギー密度と高パワー密度を兼ね備えた電池が実現される。これらは電気化学キャパシターともシュードキャパシター（Pseudo-capacitor）とも呼ばれており、２次電池とコンデンサの中間的な性能の蓄電機器である。

本発明の新しい素材である金属酸化物、金属窒化物又は金属炭化物コート炭素微粉末を用いるスーパーキャパシターあるいは電気化学キャパシターと呼ばれる大容量型キャパシターの性能は、図１にラゴンプロットに示すように、従来にない領域のものを目指した。

これらの蓄電機器は現在主流のリチウム２次電池と比べると高パワーであり、コンデンサや炭素系のキャパシターと比べると高エネルギー密度であることを特徴とする。たとえば将来重要な技術になると思われる電気自動車のエネルギー回生を考えた場合は 30Wh/kg 、 3kW/kg 程度のエネルギー密度とパワー密度を兼ね備えた大容量型キャパシターが必要とされている。

また、キャパシターとして高速の充放電を良好なサイクル特性を有しながら実現しないと産業用途には使用出来ない。

従来の蓄電池、あるいは近年主流になっているリチウム２次電池はリチウムイオンが活物質の固体内部にインターカレーションすることにより起電反応を生じ活物質構成元素の酸化還元容量を用いることにより高いエネルギー密度を実現している。

しかしながら固体内でのリチウムイオンのインターカレーションはイオンの固体内拡散により生じ極めて遅い過程である。従って、従来の２次電池では充放電に相当の時間が必要であり、高速の充放電は不可能である。

これにより従来型の２次電池を電気自動車のエネルギー回生や負荷平準化や瞬低対策に用いることは出来ない。また、他の高パワー密度が要求される電力機器には用いることが出来ない。

また、リチウムイオンの活物質内濃度が上昇することにより活物質の結晶構造の変化や各種格子欠陥の増大など不可逆的变化が生じ、これは充放電サイクルにおける容量低下や電位効果、内部抵抗の増大など様々なサイクル特性の劣化の原因となる。

他方、インターカレーションメカニズムを用いない電気二重層キャパシターは比表面積の大きな分極性電極、たとえば、高比表面積カーボンなどの表面にイオンが物理的に吸着し固液界面に静電的な電気二重層を形成することにより蓄電できる。

したがってこれらの表面イオンの吸脱着により蓄電しているため、極めて短い時間で充放電が可能である。これは高パワー密度で充放電できることを可能にしている。

しかしながら、イオン吸着だけによる蓄電容量は小さく、たとえば、2次電池の百分の1以下である。

これを改善するため大きな比表面積のカーボン電極を用いて高容量化が図られているが、その容量も約100F/g程度に制限されている。また極めて大きい比表面積、たとえば、2000m²/g以上のカーボン電極を用いた場合には一部の孔にイオンが吸着できず、すべての表面が二重層容量に寄与するわけではなく電極の表面積と容量が比例しなくなる。

このような対照的な蓄電機器は2次電池は高エネルギー密度型でサイクル1000回程度の蓄電機器として、またキャパシターは高パワー密度でサイクル10万回以上の蓄電器機器としてそれぞれ異なった性能を有し、別種のエネルギー用途に用いられてきた。

本発明で開発するようなエネルギー密度とパワー密度の双方を有する蓄電機器はいまだ実現していない。

発明の開示

(発明が解決しようとする課題)

本発明者は、上記の問題点を解決するために鋭意研究した結果、活性物質の薄膜を表面に有する新しい炭素微粉末である金属酸化物、金属窒化物又は金属炭化物コートした炭素微粉末を見出すに至った。

高比表面積電極活物質の表面の電気化学反応に由来する擬似容量メカニズムを用いることにより高エネルギー密度と高パワー密度の双方を兼ね備えたスーパー

キャパシターや二次電池を提供できる金属酸化物、金属窒化物又は金属炭化物がコートした炭素微粉末を得るものである。

本発明者は、このような電極活物質の薄膜をその表面に有する炭素微粉末は、超音波反応 (Sonochemical Reaction) を用いて、カーボンの表面に電池活物質薄膜層を均一にコーティングする方法により得られることを見出した。

これらの表面を活性物質で均一コーティングされた複合材料は、2次電池材料やキャパシター材料に用いられるばかりでなく、燃料電池電極や水素吸蔵材料、水素製造電極、電解電極、耐腐食材料や各種触媒材料など様々な用途に用いることが可能であると見られる。

(課題を解決する手段)

本発明は超音波反応 (Sonochemical Reaction) を用いて炭素微粉末の表面に、金属酸化物、金属窒化物又は金属炭化物の薄膜層を均一にコーティングした複合材料、その製造方法、当該炭素微粉末を用いたスーパーキャパシター及び二次電池を提供する。すなわち、

本発明は、比表面積の大きい炭素微粉末の表面上に、金属酸化物、金属窒化物又は金属炭化物の薄膜層が均一にコーティングされた金属酸化物、金属窒化物又は金属炭化物コート炭素微粉末であり、このような金属酸化物、金属窒化物又は金属炭化物コート炭素微粉末は、金属酸化物、金属窒化物又は金属炭化物の粒子あるいは金属イオン、金属錯体、前駆体分子とカーボン微粒子と溶媒からなる分散液に、超音波を照射してカーボン微粒子表面で不均一核発生・成長を起こさせることにより、金属酸化物、金属窒化物又は金属炭化物の薄膜層をカーボン微粒子表面上に均一にコーティングすることにより製造することができる。

超音波化学反応 (Sonochemical Reaction) においては、超音波照射により生成したホットスポットが爆縮するときに 5000°C 以上、 1000 気圧以上という超高温、高圧条件が生成すると言われている。例えば、図2に示すように、マンガン酸化物を用いた場合、このホットスポットの周囲では水は分解・活性化され水素ラジカル (H) やヒドロキシルラジカル (OH) が生成する。このヒドロキシルラジカルは還元性の活性種であり水溶液中に存在している過マンガン酸イオン (MnO_4^-) を還元しマンガン酸化物粒子を溶液中に均一に生成するが、本発明においては、

比表面積の大きい炭素微粉末を用いた結果、ホットスポット周囲で生成したヒドロキシルラジカルや他の活性種は均一反応を誘導する前に比表面積の大きなカーボン表面に吸着し不均一反応の活性点となり、これらの溶液中で形成した活性種がカーボン表面に吸着したあと、表面のカーボン原子を活性化しこれらの活性化されたカーボンが非晶質マンガン酸化物薄膜コーティング層の形成開始点となりカーボン表面が薄膜層に均一にコーティングされる結果、図4、図5の電子顕微鏡写真に示すように、カーボン微粒子の表面が均一な皮膜に覆われる。

本発明者は、このような金属酸化物、金属窒化物又は金属炭化物の薄膜層が均一にコーティングされた金属酸化物、金属窒化物又は金属炭化物コート炭素微粉末が、スーパーキャパシター及び二次電池を構成する材料として有用な特性を示すことを確認した。

図面の簡単な説明

第1図は、大容量型キャパシターの性能を示す図である。

第2図は、ソノケミカル合成の模式図である。

第3図は、ソノケミカル合成の工程図である。

第4図は、実施例40のカーボン微粒子の透過電子顕微鏡写真である。

第5図は、実施例40のカーボン微粒子の透過電子顕微鏡写真拡大図である。

第6図は、実施例40のカーボン微粒子のX線回折図である。

第7図は、酸化マンガンコート炭素微粒子で被覆した電極と従来の電極の電気化学測定を示す図である。

第8図は、酸化マンガンコート炭素微粒子の容量と電位操作速度の関係を示す図である。

第9図は、スーパーキャパシター電池構成図である。

第10図は、二次電池構成図である。

発明を実施するための最良の形態

本発明で用いる金属酸化物、金属窒化物又は金属炭化物は、マンガン、バナジウム、モリブデン、タングステン、チタン、鉄、銅、銀、ニッケル、クロム、アルミニウム、スズ、鉛、シリコン、ゲルマニウム、ガリウム、インジウム、亜鉛、コバルト、ニオブ、タンタルからなる群れより選ばれる金属の酸化物、金属窒化物又は金属炭化物の1種または2種以上を用いることができる。とくにマンガンの酸化物は、電気化学的な特性が良いことが確かめられている。

また、本発明で用いる金属酸化物、金属窒化物又は金属炭化物の結晶構造は、結晶相、非晶質（アモルファス）相、微結晶相であることができる。

さらに、本発明の好ましい1例によれば超音波の強度は $1\text{mW}/\text{cm}^2 \sim 1\text{kW}/\text{cm}^2$ 範囲にあり、周波数は $1\text{kHz} \sim 1\text{MHz}$ の範囲にあり照射時間は1秒から1日の範囲にあり、反応容器の大きさは $1\text{cm}^3 \sim 1\text{m}^3$ の範囲にあることが望ましい。

本発明において用いる溶媒は、水及びアルコール、ケトン、エーテル、エステル、有機酸、アミン、アミノアルコールからなる群れより選ばれる1種または2種以上を用いることができる。

本発明においては、水とアルコールが好ましく用いられる。アルコールとしては、メチルアルコール、エチルアルコール、イソプロパノール、ブチルアルコールなどを用いることができる。

また、本発明においては、金属酸化物微粒子、金属窒化物微粒子又は金属炭化物微粒子とカーボン微粒子と溶媒からなる分散液を、周知のpH調節剤を用いて、pHを調節することができる。

本発明のスーパーキャパシターにおいては、電極金属の網状メッシュに金属酸化物、金属窒化物又は金属炭化物コート炭素微粉末を含む樹脂組成物を塗布乾燥した電極を用いることができる。ここで樹脂組成物を構成する樹脂としては、ポリテトラフルオロエチレン（PTFE）、ポリエチレン、ポリプロピレンのいずれかひとつを用いることが出来る。また、好適には、樹脂が導電性物質微粒子をさらに含有することが出来る。ここで導電性物質としては、炭素、金、銀、銅、ニッケル、パラジウムの1種もしくは2種以上を用いることが出来る。

本発明のスーパーキャパシターは、このような電極をスーパーキャパシターの

カソード若しくはアノードの少なくとも一方に用いることができる。

さらに、本発明の金属酸化物、金属窒化物又は金属炭化物コート炭素微粉末をカソードとアノードとの電極間物質として用いることもできる。また、スーパーキャパシタの電解液は、水系電解液又は非水系電解液であることができる。ここでは電解液イオンとしてプロトン、リチウムイオン、マグネシウムイオン、カリウムイオン、ナトリウムイオン、カルシウムイオン、バリウムイオン、イットリウムイオン、ランタンイオン、アンモニウムイオン、有機アンモニウムイオンから選ばれる1種若しくは2種以上を用いることができる。

本発明の高性能二次電池においては、本発明の金属酸化物、金属窒化物又は金属炭化物コート炭素微粉末を電荷の蓄積・放出材として用いることができる。

さらに、本発明の金属酸化物、金属窒化物又は金属炭化物コート炭素微粉末を含む樹脂組成物を成型した電極を用いることができる。好適には、電極金属の網状メッシュに金属酸化物、金属窒化物又は金属炭化物コート炭素微粉末を含む樹脂組成物を塗布乾燥した電極を用いることができる。ここで、樹脂組成物を構成する樹脂としては、ポリテトラフルオロエチレン（PTFE）、ポリエチレン、ポリプロピレンのいずれかひとつを用いることが出来る。さらにまた、樹脂が導電性物質微粒子をさらに含有することができる。ここで、導電性物質としては、炭素、金、銀、銅、ニッケル、パラジウムの1種もしくは2種以上を用いることが出来る。このような電極は、本発明においてカソード又はアノードとして好適に用いることができる。

また、本発明の高性能二次電池においては、本発明の金属酸化物、金属窒化物又は金属炭化物コート炭素微粉末をカソードとアノードとの電極間物質として用いることもできる。

（実施例）

以下、本発明について、具体例を示すが、本発明は、これらの具体例になんら拘束されるものではない。

実施例 1～4 2

（表面に非晶質マンガン酸化物層の薄膜層がコーティングしたカーボン微粒子の製造）

図 3 に示す手順で、カーボン微粒子を製造した。

7 価のマンガンイオンを含む過マンガン酸カリウム (KMnO_4) を水に溶解してマンガンイオン濃度は $0.001\text{M} \sim 0.1\text{M}$ の過マンガン酸カリウム水溶液を作成した。この水溶液に高比表面積 ($60\text{ m}^2/\text{g}$ BET により測定) のアセチレンブラックを混ぜ、両者の分散溶液を作成する。この混合溶液に超音波を照射し過マンガン酸カリウム (KMnO_4) を溶液中にて還元し、非晶質マンガン酸化物の薄膜層がアセチレンブラックの表面にコーティングした粒子を得た。

本実施例においては、超音波の強度は $1\text{mW}/\text{cm}^3 \sim 1\text{kW}/\text{cm}^3$ の範囲で、また超音波の照射時間は 1 分から 24 時間の範囲で変化させた。

この混合溶液中には水だけでなく、アルコール類も混合させることが出来る。実施例においては過マンガン酸カリウム水溶液を 0.01M の濃度にて調整し初期 pH の調整を行わずそのまま 100 kHz 、 600 W の超音波処理を 6 時間行い、水溶液中で非晶質マンガン酸化物の薄膜層がコーティングした粒子を合成した。これらの合成された粒子は、 120°C で 12 時間程度の乾燥、脱水処理を経て複合粉末として得ることができる。本実施例にて合成された非晶質マンガン酸化物層の薄膜層がコートした炭素微粒子の X 線回折分析の結果を図 6 に示す。

実施例においては pH を 0 から 9 の範囲で変化させた。

表 1 に本発明にて実施された合成条件を記す。

表 1

試料 No.	超音波合成法	Mn(VI)水溶液濃 度	還元剤(oxalate)濃 度	超音波照射 時間	初期pH 調整	不均化	塩析	乾燥方法	その他
S1	ソノケミ	0.1M	19/10.17M	40min	×	×	×	120°C, 12h/70-1	
S2	ソノケミ	0.1M	19/10.17M	30min	×	×	×	120°C, 12h/70-1	
S3	ソノケミ	0.1M	19/10.17M	20min	×	×	×	120°C, 12h/70-1	
S4	ソノケミ	0.1M	19/10.17M	10min	×	×	×	120°C, 12h/70-1	
S5	ソノケミ	0.01M	19/10.17M	20min	×	×	×	120°C, 12h/70-1	
S6	ソノケミ	0.01M	19/10.17M	15min	×	×	×	120°C, 12h/70-1	
S7	ソノケミ	0.01M	19/10.17M	10min	×	×	×	120°C, 12h/70-1	
S8	ソノケミ	0.01M	19/10.17M	5min	×	×	×	120°C, 12h/70-1	
S9	ソノケミ	0.001M	19/10.17M	12min	×	×	×	120°C, 12h/70-1	
S10	ソノケミ	0.001M	19/10.17M	9min	×	×	×	120°C, 12h/70-1	
S11	ソノケミ	0.001M	19/10.17M	6min	×	×	×	120°C, 12h/70-1	
S12	ソノケミ	0.001M	19/10.17M	3min	×	×	×	120°C, 12h/70-1	
S13	ソノケミ	0.01M	19/10.17M	6min	×	×	×	70-1ド3%	反応後乾燥2days
S14	ソノケミ	0.001M	19/10.17M	3min	×	×	×	70-1ド3%	遠心分離せず全体70-1ド3%
S15	ソノケミ	0.1M	19/10.17M	40min	×	×	×	70-1ド3%	
S16	ソノケミ	0.1M	19/10.17M	30min	×	×	×	70-1ド3%	
S17	ソノケミ	0.1M	19/10.17M	20min	×	×	×	70-1ド3%	
S18	ソノケミ	0.1M	19/10.17M	10min	×	×	×	70-1ド3%	
S19	ソノケミ	0.01M	19/10.17M	20min	×	×	×	70-1ド3%	
S20	ソノケミ	0.01M	19/10.17M	15min	×	×	×	70-1ド3%	
S21	ソノケミ	0.01M	19/10.17M	10min	×	×	×	70-1ド3%	
S22	ソノケミ	0.01M	19/10.17M	5min	×	×	×	70-1ド3%	
S23	ソノケミ	0.001M	19/10.17M	60min	×	×	×	70-1ド3%	遠心分離せず全体70-1ド3%
S24	ソノケミ	0.1M	19/10.17M	20min	×	×	×	70-1ド3%	
S25	ソノケミ	0.001M	19/10.17M	180min	×	×	×	70-1ド3%	遠心分離せず全体70-1ド3%
S26	ソノケミ	0.001M	SDSO.008M	4h	×	×	×	70-1ド3%	
S27	ソノケミ	0.01M		3h	×	×	×	120°C, 12h/70-1	ABO.65g共沈
S28	ソノケミ	0.01M		1h	×	×	×	70-1ド3%	ABO.65g共沈
S29	ソノケミ	0.01M		2h	×	×	×	70-1ド3%	ABO.65g共沈
S30	ソノケミ	0.01M		3h	×	×	×	70-1ド3%	ABO.65g共沈
S31	ソノケミ	0.01M		2h	×	×	×	70-1ド3%	ABO.65g共沈
S32	ソノケミ	0.01M		1h	×	×	×	70-1ド3%	ABO.65g共沈
S33	ソノケミ	0.001M		2h	×	×	×	70-1ド3%	ABO.65g共沈
S34	ソノケミ	0.01M	19/10.17M	40min	×	×	×	180°C, 12h/70-1	
S35	ソノケミ	0.01M	19/10.17M	10min	×	×	×	180°C, 12h/70-1	ABO.65g共沈
S36	ソノケミ	0.01M	19/10.17M	10min	×	×	×	70-1ド3%	ABO.65g共沈/12と同じ
S37	ソノケミ	0.01M	19/10.17M	5min	×	×	×	70-1ド3%	ABO.65g共沈
S38	ソノケミ	0.01M	19/10.17M	7min	×	×	×	70-1ド3%	ABO.65g共沈
S39	ソノケミ	0.01M	19/10.17M	5min	×	×	×	70-1ド3%	ABO.65g共沈/反応後乾燥5days
S40	ソノケミ	0.01M		6h	×	×	×	120°C, 12h	ABO.65g共沈
S41	ソノケミ	0.1M	19/10.17M	24h	×	×	×	120°C, 12h	
S42	ソノケミ	0.001M	19/10.17M	10h	×	×	×	120°C, 12h	

表中ラジカル伝搬剤としては、t-ブチルアルコールを利用した。

CVHA, サイクリックボルタモグラム (電位/電流 測定)

TEMは、透過型電子顕微鏡

SEMは、走査型電子顕微鏡

TGは、熱重量分析

本発明における超音波反応(Sonochemical Reaction)は、図2の下図に示すように新しいコーティングメカニズムであると推測される。すなわち、超音波照射で活性化したカーボン表面に過マンガン酸イオンが吸着し表面反応を引き起こしながらアモルファス酸化物コーティング層を形成しカーボン表面を覆うことにより非晶質マンガン酸化物層の薄膜層がコート炭素微粒子が得られたものと考えられる。

比較のために従来法によるマンガン酸化物微粒子の製造例を表2に示す。

表 2

材料 No.	由来法	Mn(VI)水溶液濃 度	還元剤(α-ナフ チル)濃度	超音波照 射時間	初期pH 調整	不均化	炭粉	乾燥方法	その他
J1	硝酸Mn	0.25M	0.35M		○	×	×	110℃,12h	
J2	硝酸Mn	0.25M	0.35M		○	×	×	120℃,12h/押し	A B Z-17g共注
J3	硝酸Mn	0.25M	0.35M		○	×	×	120℃,12h/押し	1と同じ
J4	アマル腫	0.25M	0.333M		○	○	×	180℃,12h/押し	pH<1に保ちながら
J5	アマル腫	0.25M	0.333M		○	○	×	180℃,12h/押し	不均化無し
J6	アマル腫	0.25M	0.333M		○	×	×	180℃,12h/押し	反応後超音波3h
J7	アマル腫	0.25M	0.333M		○	○	×	180℃,12h/押し	1/10濃度
J8	アマル腫	0.025M	0.0333M		○	○	×	180℃,12h/押し	1/100濃度
J9	アマル腫	0.0025M	0.00333M		○	○	×	180℃,12h/押し	反応後超音波3h
J10	硝酸Mn	0.25M	0.35M		○	×	×	180℃,12h/押し	1/10濃度
J11	硝酸Mn	0.025M	0.035M		○	×	×	180℃,12h/押し	反応後超音波3h
J12	硝酸Mn	0.25M	0.35M		○	×	×	180℃,12h/押し	1/10濃度
J13	硝酸Mn	0.25M	0.35M		×	×	×	120℃,12h/押し	初めのpH調整無し
J14	硝酸Mn	0.25M	0.35M		×	×	×	120℃,12h/押し	一水合物使用/初めのpH調整無し
J15	硝酸Mn	0.25M	0.35M		○	×	×	120℃,12h/押し	1のやり直し
J16	アマル腫	0.25M	0.333M		○	○	×	120℃,12h/押し	4のやり直し
J17	硝酸Mn	0.25M	0.35M		○	×	×	120℃,12h/押し	1と同じ/お茶用
J18	硝酸Mn	0.25M	0.35M		○	×	×	120℃,12h/押し	1と同じ/お茶用
J19	硝酸Mn	0.25M	0.35M		○	×	×	120℃,12h/押し	1と同じ/お茶用
J20	硝酸Mn	0.25M	0.35M		○	×	×	120℃,12h/押し	還元剤にMn(VI)液添加

実施例 40 の超音波反応 (Sonochemical Reaction) により作成された複合型電極の透過電子顕微鏡写真を図 4 に示した。直径 50nm 程度のアセチレンブラック (A B) 粒子の表面をアモルファス状のマンガン酸化物層が均一コーティングしていることがわかる。

図 5 にさらに拡大した透過電子顕微鏡写真を示した。カーボンの表面は薄い、約 3nm 程度の厚さのアモルファスマンガン酸化物層にコーティングされていることが判明した。これらのコーティング層はカーボン粒子の表面を一様に覆っており、均一で緻密な活物質層がコーティングした炭素微粒子が作成されていることが判明した。

図 6 には複合型電極の X 線回折分析の結果を示した。明確な結晶構造に由来する回折ピークは観測されず、作成されたコーティング層は非晶質構造であることが判明した。同時に行われた組成分析からコーティング層はマンガンと酸素から構成されていることも判明しており、本発明である超音波反応 (Sonochemical Reaction) で作成された活物質薄膜コーティング層は非晶質構造マンガン酸化物であると考えられる。

実施例 43

過マンガン酸カリウム (KMnO_4) に代えて、アルコキシシランを用いたほかは、実施例 1 と同様にして、炭化珪素層の薄膜層コート炭素微粒子を作成した。超音波照射条件は 100kHz, 600W, 1 時間であった。

溶液中に炭化珪素層の薄膜層コート炭素微粒子分散しているは遠心分離により固形沈殿物として分離、取り出される。これを蒸留水にて数回洗浄し不純物イオン（カリウムイオン、未反応の過マンガン酸イオンや他の一般不純物イオン）を洗浄除去し、120℃で12時間程度の乾燥、脱水処理を経て炭化珪素層の薄膜層コート炭素微粒子が得られた。

さらに、酸化クロム、酸化アルミニウム、酸化銀、酸化銅、酸化ニッケル、窒化マンガン、窒化タングステン、窒化チタン、窒化鉄、窒化銀、炭化チタン、炭化鉄、炭化銅、炭化マンガン、炭化アルミニウム等の金属酸化物、金属窒化物又は金属炭化物においても、同様に行えることが確認されている。

次いで、スーパーキャパシターの実施例を示す。

実施例 4 4

実施例 1 で得られた超音波反応 (Sonochemical Reaction) で作成された二酸化マンガン薄膜コーティング層を被覆した電極と従来の方法により作成された二酸化マンガン薄膜コーティング層を被覆した電極の電気化学的特性を図 7 に示す。図 7 には電極を 3 極セルにて電気化学測定を行った結果を示した。対極にはリチウム金属、参照極にもリチウム金属を用いて、電解液として LiClO_4 を EC+DEC に混ぜたものを使用した。

サイクリックボルタモグラム測定において走印電圧を 1.5V~4.0V (vs. Li/Li^+)、走印速度を 1mV/sec ~ 500mV/sec まで変えたときの電流・電圧特性を示した。

マンガンの酸化還元に由来するサイクリックボルタモグラムのピークが観測されるが、走印速度が大きい場合はほぼ矩形波に近い、キャパシターの応答が観測される。これらは容量が大きいためにスーパーキャパシター電極と考えることが出来る。

図 8 には集電体として用いているアセチレンブラックの重量を差し引いて純粋なコーティング層のマンガン酸化物の重量を求め、それで規格化した容量 (Capacity: mAh/g) と走印速度 (V/sec) の関係を示した。

超音波反応 (Sonochemical Reaction) で作成された複合型電極のコーティングされた活物質あたりの容量は走印速度 1mV/sec では 197mAh/g であるのに対し、走印速度 500mV/sec の電位走引速度でも 106mAh/g であることが判明した。

500mV/secにおける容量から計算されるエネルギー密度とパワー密度はそれぞれ、約290Wh/kg, 約210kW/kgとなり大きなエネルギー密度と高いパワー密度を兼ね備えたスーパーキャパシター電極として利用できることが判明した。

スーパーキャパシター用電極は、二酸化マンガン薄膜コーティング層を被覆したアセチレンブラックにさらにカーボン粉末及びバインダーポリマーと混合され、ニッケル網状メッシュに塗りつけられ乾燥させて作る。

このような大きなパワー密度を有するスーパーキャパシター用電極を用いて、一例として、図9に示すスーパーキャパシターを製造することができる。

さらに、本発明の好ましい1例によればスーパーキャパシター電極は、シート状銅、シート状アルミニウムに塗りつけ、これをカソードあるいはアノード電極体とすることができる。

さらに、本発明の好ましい1例によれば上記のスーパーキャパシター電池の電解質として液体電解質、ゲル電解質、ポリマー電解質、固体電解質を用いることができる。具体的には、液体電解質として LiPF_6 , LiClO_4 , LiSCN , LiAlCl_4 , LiBF_4 , $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$, LiCF_3SO_3 , LiAsF_6 , LiSbF_6 を用いることができる。

さらに、二次電池の実施例を示す。

実施例 4 5

製造例1で得られた超音波反応(Sonochemical Reaction)で作成された二酸化マンガン薄膜コーティング層を被覆した電極と従来の方法により作成された二酸化マンガン薄膜コーティング層を被覆した電極の電気化学的特性を図7に示す。図7には電極を3極セルにて電気化学測定を行った結果を示した。対極にはリチウム金属、参照極にもリチウム金属を用いて、電解液として LiClO_4 をEC+DECに混ぜたものを使用した。

サイクリックボルタモグラム測定において走印電圧を1.5V~4.0V(vs. Li/Li^+)、走印速度を1mV/sec ~500mV/secまで変えたときの電流・電圧特性を示した。

マンガンの酸化還元に由来するサイクリックボルタモグラムのピークが観測されるが、走印速度が大きい場合はほぼ矩形波に近い、キャパシタ的な応答が観測される。これらは容量が大きいためにスーパーキャパシタ電極と考えることが出来る。

図 8 には集電体として用いているアセチレンブラックの重量を差し引いて純粋なコーティング層のマンガン酸化物の重量を求め、それで規格化した容量 (Capacity: mAh/g) と走印速度 (V/sec) の関係を示した。

超音波反応 (Sonochemical Reaction) で作成された複合型電極のコーティングされた活物質あたりの容量は走印速度 1mV/sec では 197mAh/g であるのに対し、走印速度 500mV/sec の電位走引速度でも 106mAh/g であることが判明した。500mV/sec における容量から計算されるエネルギー密度とパワー密度はそれぞれ、約 290Wh/kg, 約 210kW/kg となり大きなエネルギー密度と高いパワー密度を兼ね備えたスーパーキャパシター電極として利用できることが判明した。

電極は、二酸化マンガン薄膜コーティング層を被覆したアセチレンブラックにさらにカーボン粉末及びバインダーポリマーと混合され、ニッケル網状メッシュに塗りつけられ乾燥させて作る。

このような大きなパワー密度を有する電極材料を利用して図 10 に示す高性能二次電池を製造することができる。

産業上の利用可能性

本発明は、新しい材料である、図 4、図 5 に示されるような金属酸化物、金属窒化物又は金属炭化物の薄膜が均一に覆った炭素微粒子及びその製造方法を提供することが出来、当該炭素微粒子は図 7～8 に示すような特性を有し、典型例としてのマンガン酸化物コート炭素微粒子は、スーパーキャパシターとして用いた性能は、とてつもなく優れており、急速充電、急速放電が行える電極材料として有望である。

請求の範囲

1. 比表面積の大きい炭素微粉末の表面上に、金属酸化物、金属窒化物又は金属炭化物の薄膜層が均一にコーティングされた金属酸化物、金属窒化物又は金属炭化物コート炭素微粉末。

2. コーティングされる金属酸化物、金属窒化物又は金属炭化物の薄膜層が1nm ～1000nmの範囲にある請求の範囲第1項に記載した金属酸化物、金属窒化物又は金属炭化物コート炭素微粉末。

3. 金属酸化物、金属窒化物又は金属炭化物が、マンガン、バナジウム、モリブデン、タングステン、チタン、鉄、銅、銀、ニッケル、クロム、アルミニウム、スズ、鉛、シリコン、ゲルマニウム、ガリウム、インジウム、亜鉛、コバルト、ニオブ、タンタルからなる群れより選ばれる金属の酸化物、金属窒化物又は金属炭化物の1種または2種以上である請求の範囲第1項に記載した金属酸化物、金属窒化物又は金属炭化物コート炭素微粉末。

4. 炭素微粉末の比表面積が、 $50\text{m}^2/\text{g}$ ～ $3500\text{m}^2/\text{g}$ である請求の範囲第1項に記載した金属酸化物、金属窒化物又は金属炭化物コート炭素微粉末。

5. 薄膜層の金属酸化物、金属窒化物又は金属炭化物の結晶構造が、結晶相、非晶質（アモルファス）相、微結晶相である請求の範囲第1項に記載した金属酸化物、金属窒化物又は金属炭化物コート炭素微粉末。

6. 金属酸化物微粒子、金属窒化物又は金属炭化物とカーボン微粒子と溶媒からなる分散液に、超音波を照射してカーボン微粒子表面で超音波化学反応（Sonochemical Reaction）を起こさせることにより、金属微粒子の薄膜層をカーボン微粒子表面上に均一に作成する金属酸化物、金属窒化物又は金属炭化物コート炭素微粉末の製造方法。

7. 超音波の周波数が1KHz ～1MHzの範囲にあり、照射する超音波の溶液中エネルギー密度は $1\text{mW}/\text{cm}^3$ ～ $1\text{kW}/\text{cm}^3$ の範囲である請求の範囲第6項に記載した金属酸化物、金属窒化物又は金属炭化物コート炭素微粉末の製造方法。

8. 溶媒が、水及びアルコール、ケトン、エーテル、エステル、有機酸、アミン、アミノアルコールからなる群れより選ばれる1種または2種以上である請

求の範囲第 6 項又は請求の範囲第 7 項に記載した金属酸化物、金属窒化物又は金属炭化物コート炭素微粉末の製造方法。

9. 請求の範囲第 1 項～請求の範囲第 5 項のいずれかひとつに記載した金属酸化物、金属窒化物又は金属炭化物コート炭素微粉末を電荷の蓄積・放出材として用いたことを特徴とするスーパーキャパシター。

10. 請求の範囲第 1 項～請求の範囲第 5 項のいずれかひとつに記載した金属酸化物、金属窒化物又は金属炭化物コート炭素微粉末を含む樹脂組成物を成型した電極を用いた請求の範囲第 9 項に記載したスーパーキャパシター。

11. 電極金属の網状メッシュに金属酸化物、金属窒化物又は金属炭化物コート炭素微粉末を含む樹脂組成物を塗布乾燥した電極を用いた請求の範囲第 9 項に記載したスーパーキャパシター。

12. 樹脂がポリテトラフルオロエチレン (PTFE)、ポリエチレン、ポリプロピレンのいずれかひとつである請求の範囲第 10 項に記載した電極を用いたスーパーキャパシター。

13. 樹脂が導電性物質微粒子をさらに含有する請求の範囲第 10 項に記載した電極を用いたスーパーキャパシター。

14. 導電性物質が、炭素、金、銀、銅、ニッケル、パラジウムの 1 種もしくは 2 種以上である請求の範囲第 10 項に記載した電極を用いたスーパーキャパシター。

15. 請求の範囲第 10 項に記載されたスーパーキャパシター用電極を、スーパーキャパシターのカソード若しくはアノードの少なくとも一方に用いるスーパーキャパシター。

16. 請求の範囲第 1 項～請求の範囲第 5 項に記載した金属酸化物、金属窒化物又は金属炭化物コート炭素微粉末をカソードとアノードとの電極間物質として用いたことを特徴とするスーパーキャパシター。

17. 電解液が水系電解液又は非水系電解液であることを特徴とする請求の範囲第 9 項に記載したスーパーキャパシター。

18. 電解液イオンとしてプロトン、リチウムイオン、マグネシウムイオン、

カリウムイオン、ナトリウムイオン、カルシウムイオン、バリウムイオン、イットリウムイオン、ランタンイオン、アンモニウムイオン、有機アンモニウムイオンから選ばれる 1 種若しくは 2 種以上を用いることを特徴とする請求の範囲第 17 項に記載したスーパーキャパシター。

19. 請求の範囲第 1 項～請求の範囲第 5 項のいずれかひとつに記載した金属酸化物、金属窒化物又は金属炭化物コート炭素微粉末を電荷の蓄積・放出材として用いたことを特徴とする高性能二次電池。

20. 請求の範囲第 1 項～請求の範囲第 5 項のいずれかひとつに記載した金属酸化物、金属窒化物又は金属炭化物コート炭素微粉末を含む樹脂組成物を成型した電極を用いた高性能二次電池。

21. 電極金属の網状メッシュに金属酸化物、金属窒化物又は金属炭化物コート炭素微粉末を含む樹脂組成物を塗布乾燥した電極を用いた請求の範囲第 20 項に記載した高性能二次電池。

22. 樹脂がポリテトラフルオロエチレン (PTFE)、ポリエチレン、ポリプロピレンのいずれかひとつである請求の範囲第 20 項に記載した電極を用いた高性能二次電池。

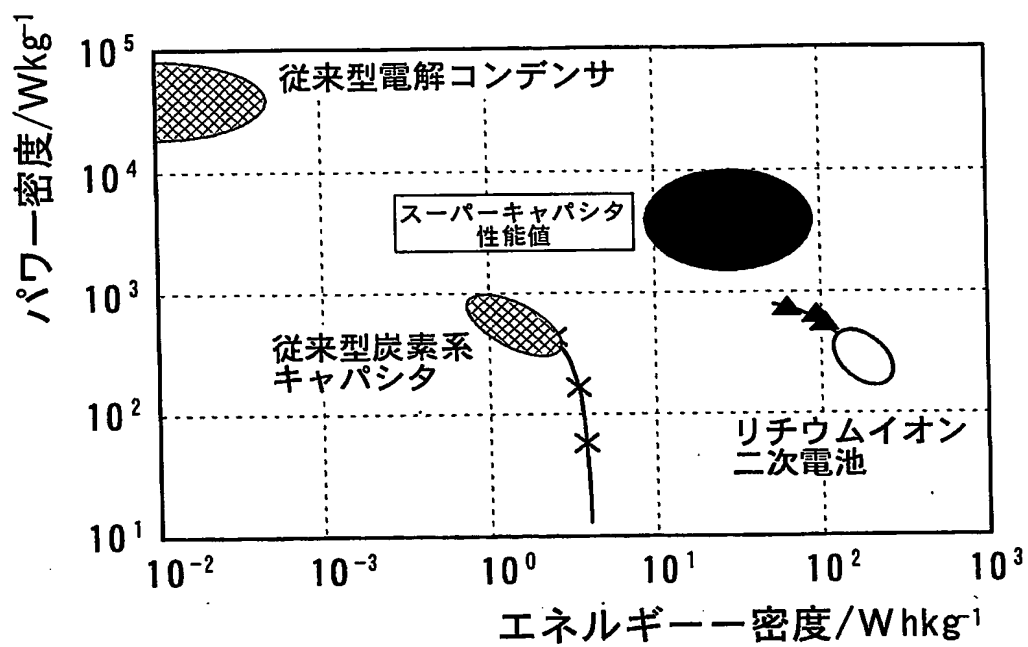
23. 樹脂が導電性物質微粒子をさらに含有する請求の範囲第 20 項に記載した電極を用いた高性能二次電池。

24. 導電性物質が、炭素、金、銀、銅、ニッケル、パラジウムの 1 種もしくは 2 種以上である請求の範囲第 23 項に記載した電極を用いた高性能二次電池。

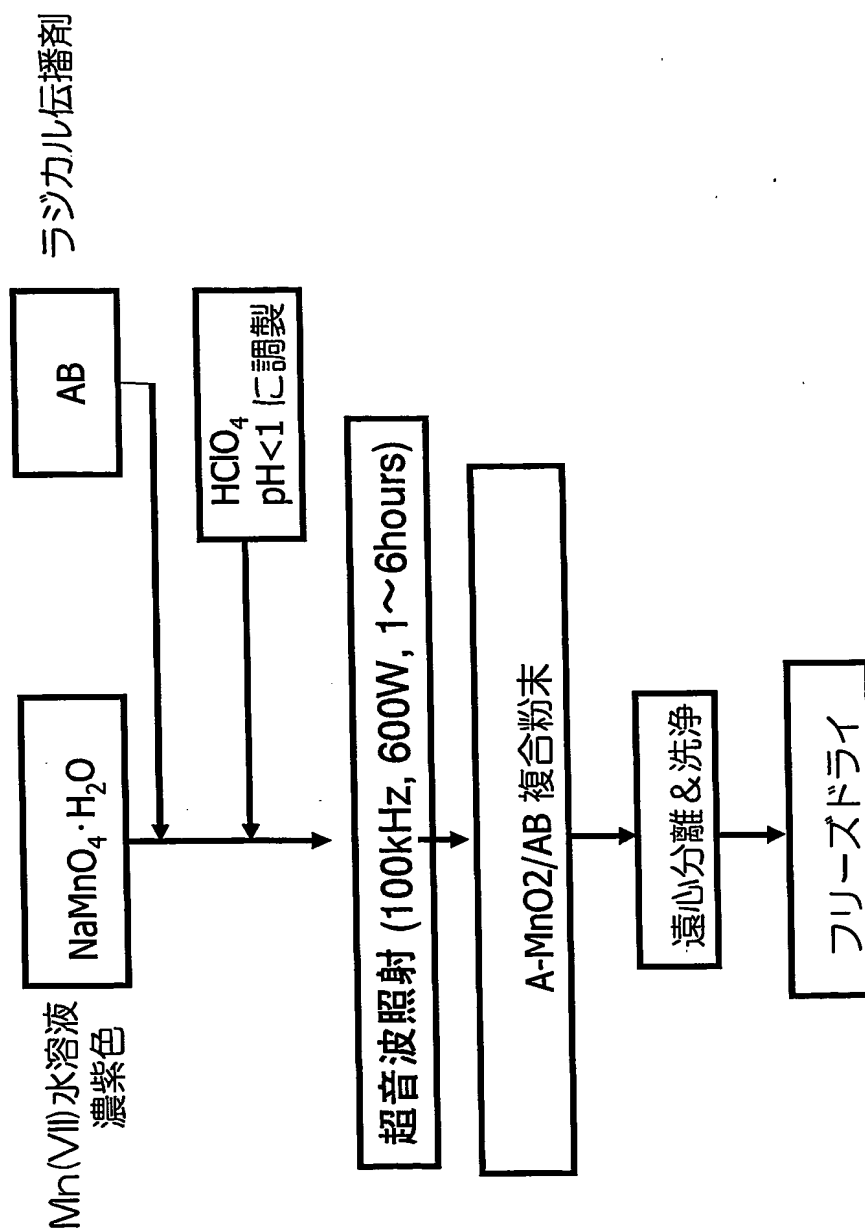
25. 請求の範囲第 19 項又は請求の範囲第 20 項に記載した電極をカソード又はアノードとして用いたことを特徴とする高性能二次電池。

26. 請求の範囲第 1 項～請求の範囲第 5 項のいずれかひとつに記載した金属酸化物、金属窒化物又は金属炭化物コート炭素微粉末をカソードとアノードとの電極間物質として用いたことを特徴とする高性能二次電池。

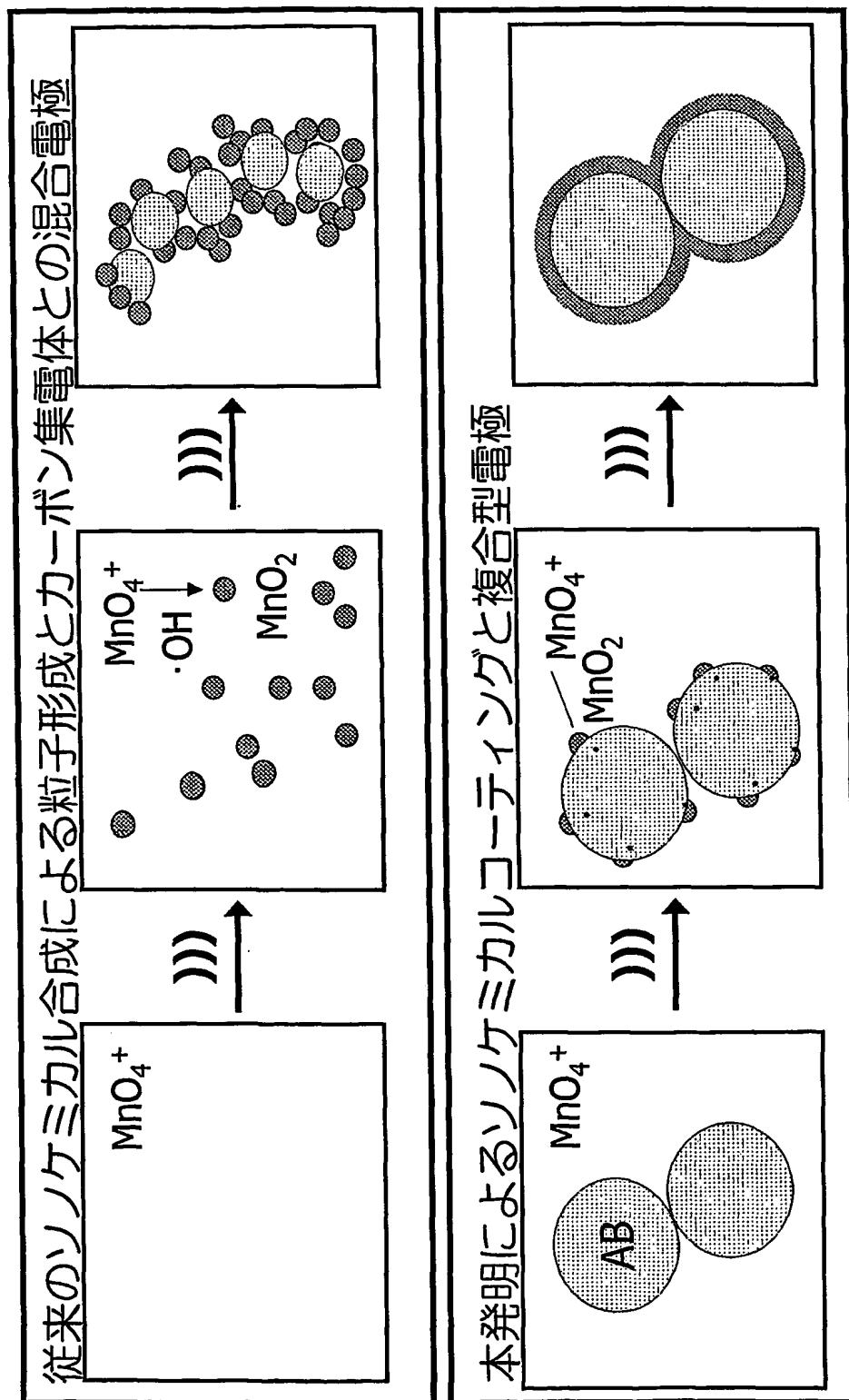
第1図



第2図



第3図



第4図

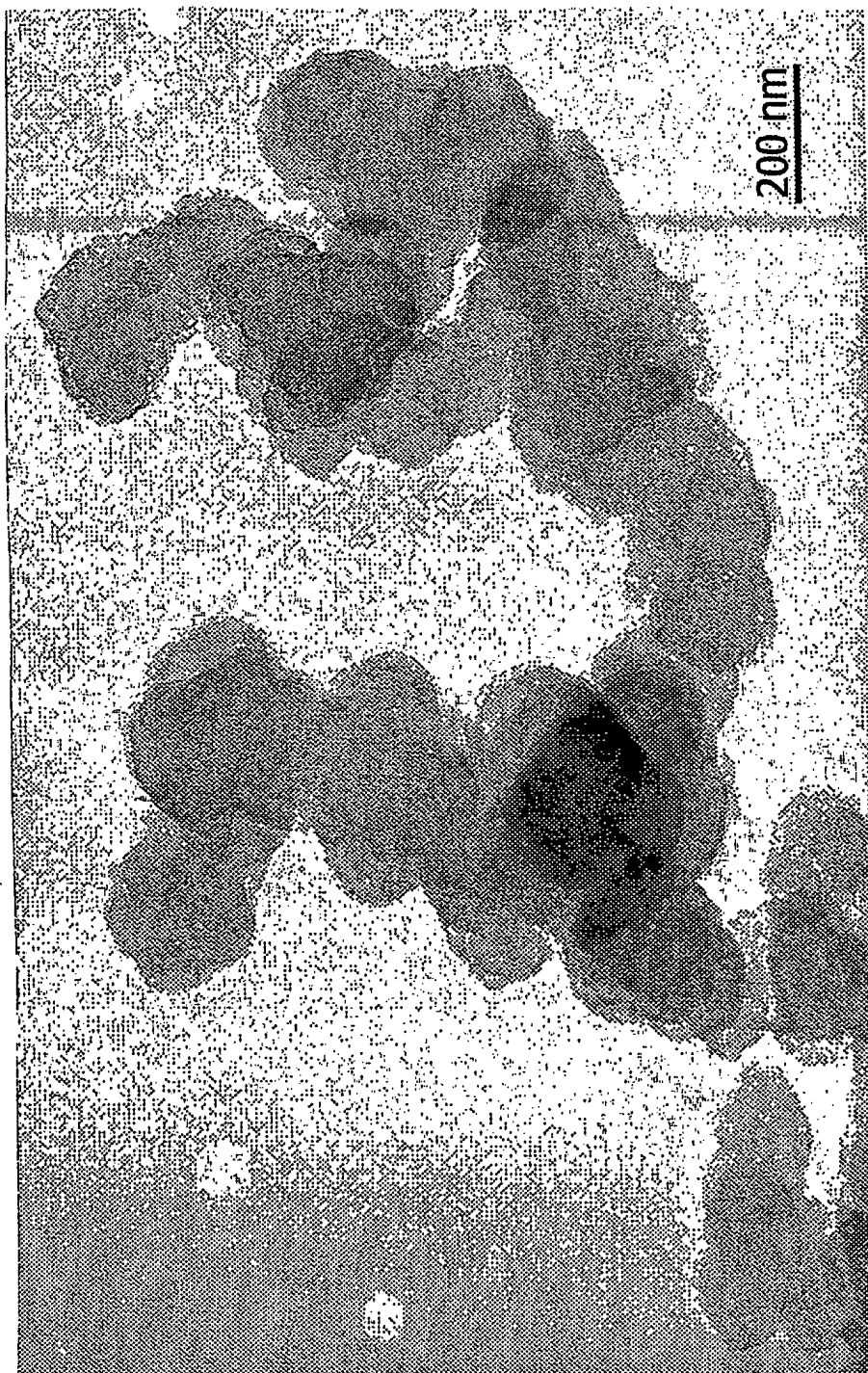
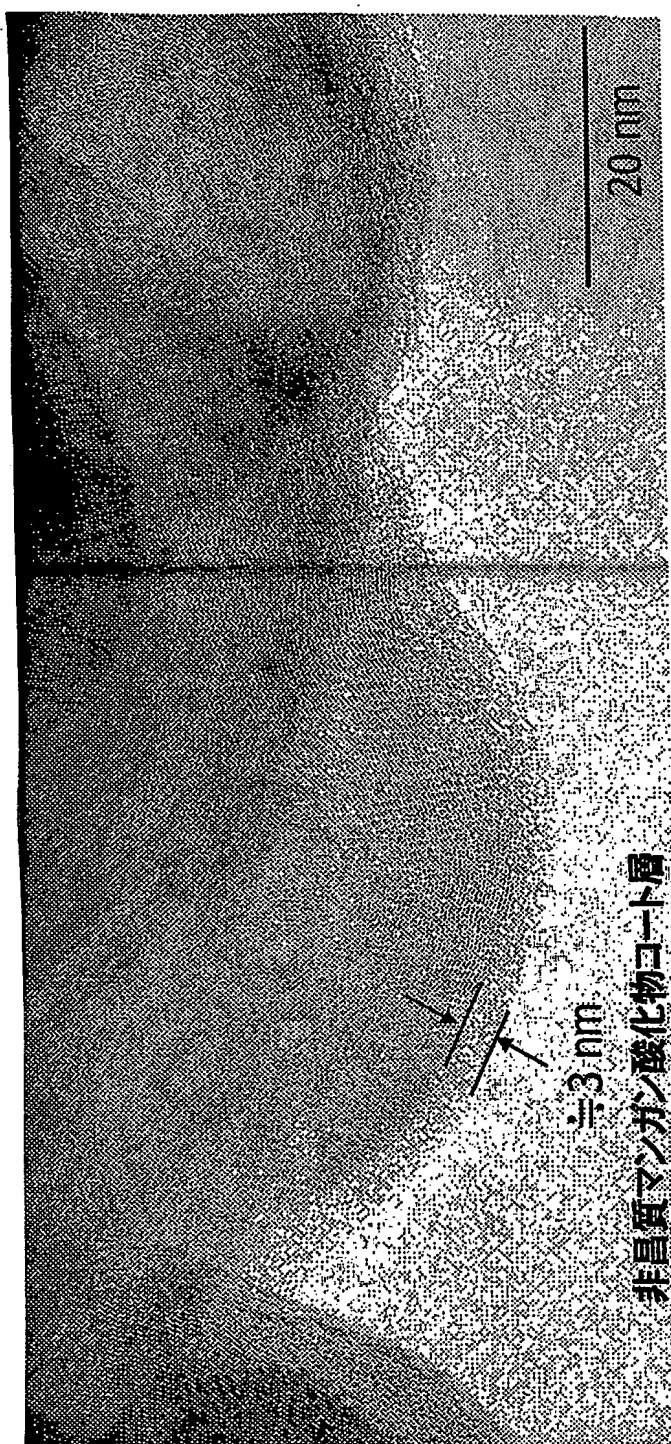
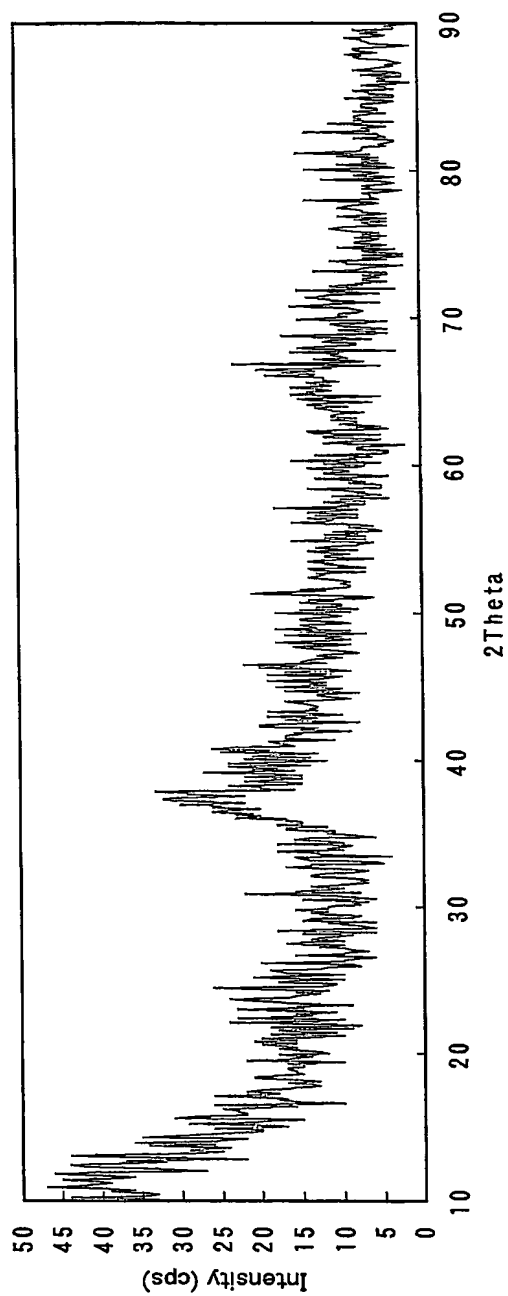


図5

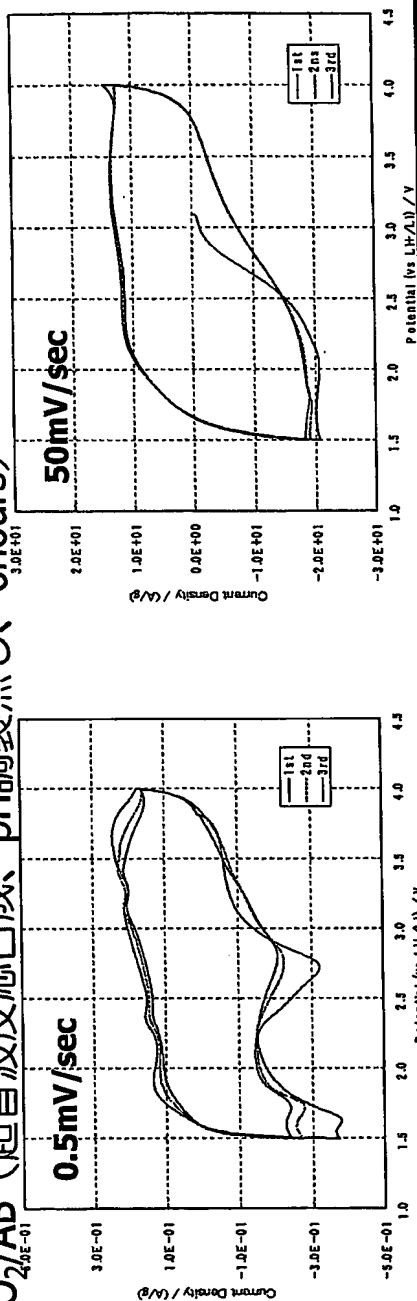


第6図

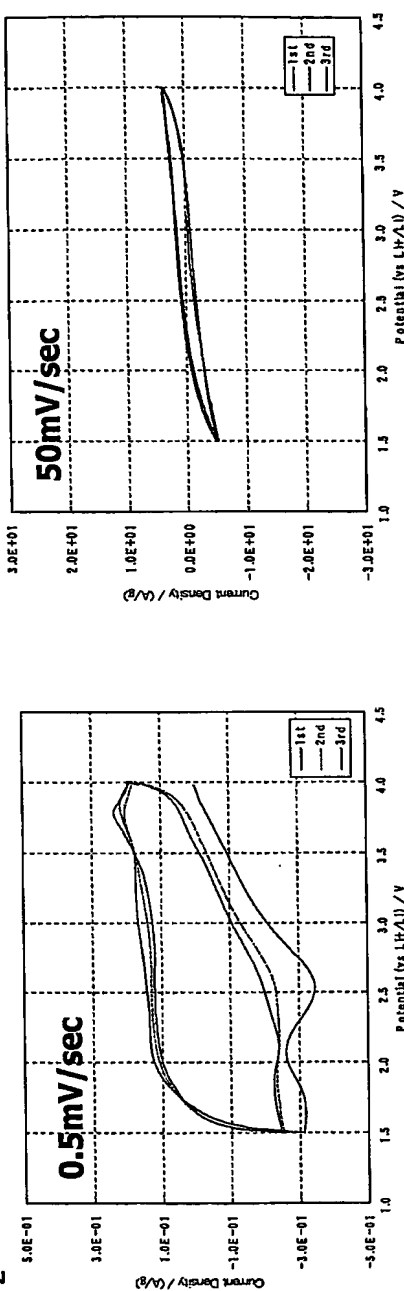


第7図

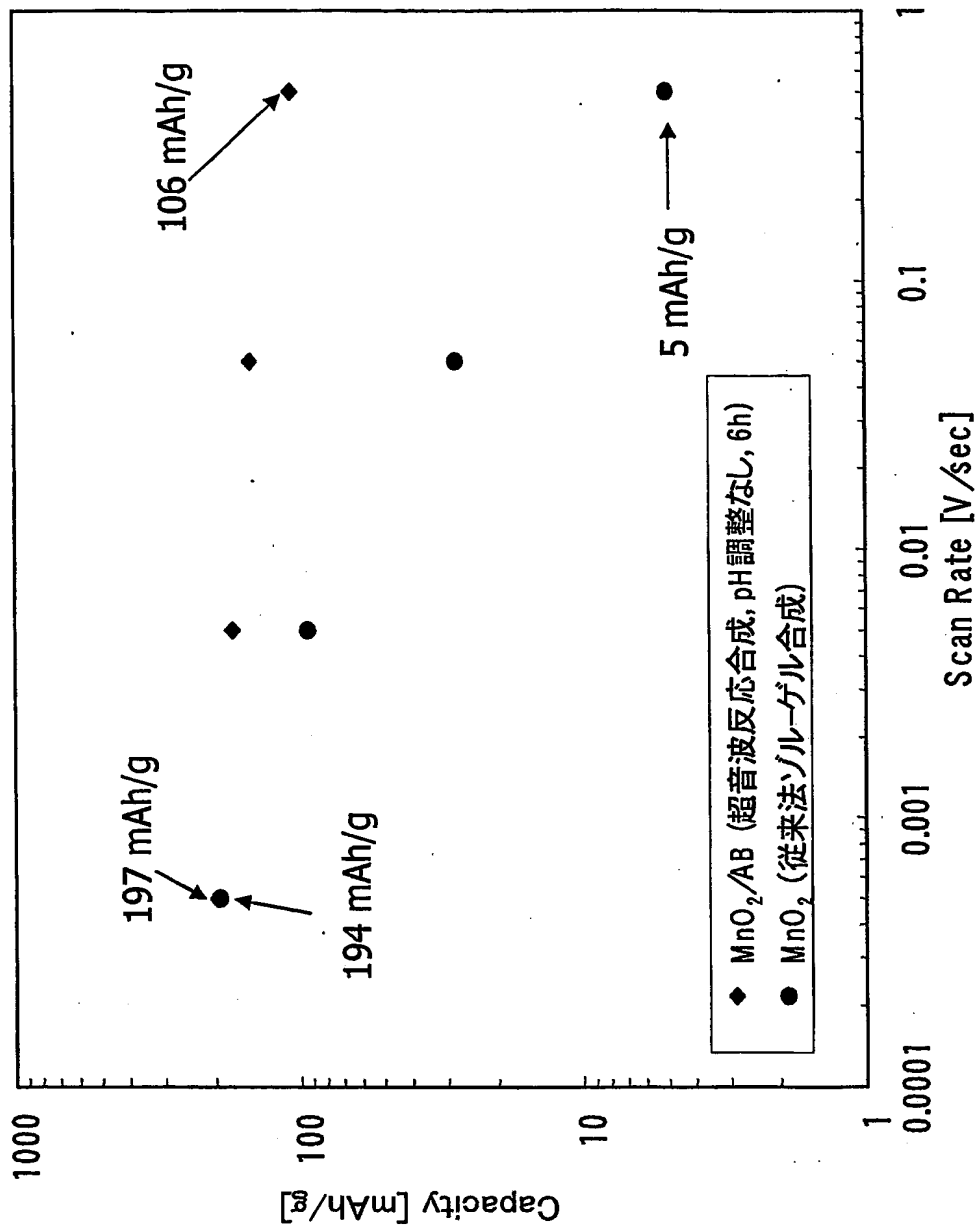
α -MnO₂/AB (超音波反応合成、pH調整無し、6hours)



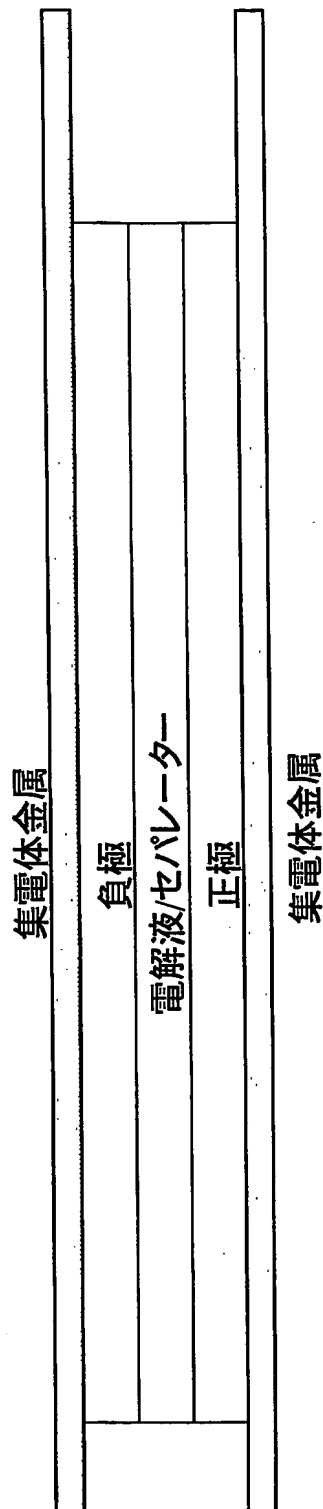
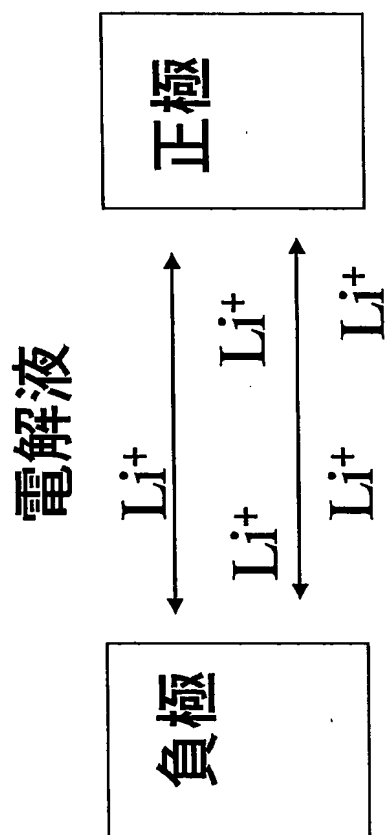
α -MnO₂ (従来法ゾル-ゲル合成)



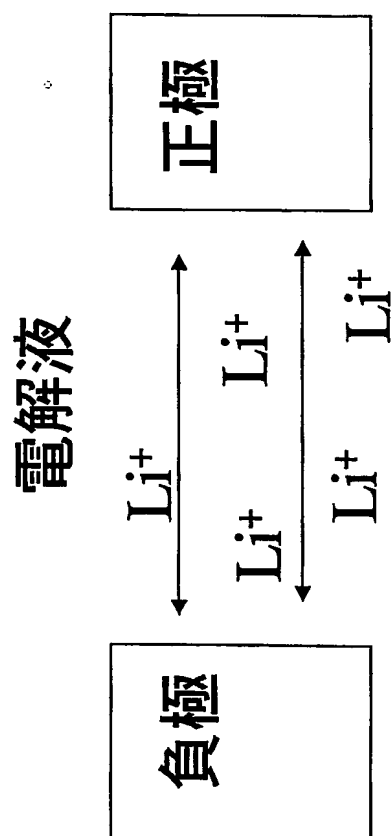
第8図



第9図



第10図



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/11252

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ C01B31/02, H01G9/58, H01M4/02, H01M10/40

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ C01B31/02, H01G9/58, H01M4/02, H01M10/40

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2003
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2003	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2003

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

JOIS, WPI/L, activated carbon, coating

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2002-217071 A (Hitachi Maxell, Ltd.), 02 August, 2002 (02.08.02),	1, 3-5, 9-12, 15, 17-22, 25
Y	Par. Nos. [0011] to [0024]	13, 14, 23, 24
A	(Family: none)	6-8, 16, 26
X	US 6339528 B1 (NESS CAPACITOR CO., LTD.), 15 January, 2002 (15.01.02), Full text	1, 3-5, 9, 10, 12, 15, 17-20, 22, 25
Y	& JP 2001-093512 A	13, 14, 23, 24
A		6-8, 16, 26
Y	JP 2000-012404 A (Nichicon Corp.), 14 January, 2000 (14.01.00), Claim 7 (Family: none)	13, 14, 23, 24

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier document but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search
09 December, 2003 (09.12.03)

Date of mailing of the international search report
13 January, 2004 (13.01.04)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP03/11252

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	R. MOENE et al., Coating of activated carbon with silicon carbide by chemical vapour deposition, CARBON, 1996, Vol.34, No.5, pages 567 to 579	1,3-5 6-8
X A	TACHUNG WANG et al., 25 Modelign of copper(II) removal by iron oxide-coated granular activated carbon, Proc.Ind.Waste.Conf., 1996, Vol.50th, pages 227 to 235	1,3-5 6-8
X A	JP 2000-219507 A (Nippon Carbon Co., Ltd.), 08 August, 2000 (08.08.00), Claims (Family: none)	1-5 6-8

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl¹ C01B31/02, H01G9/58, H01M4/02, H01M10/40

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl¹ C01B31/02, H01G9/58, H01M4/02, H01M10/40

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2003年
日本国登録実用新案公報	1994-2003年
日本国実用新案登録公報	1996-2003年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

JOIS, WPI/L activated carbon, coating

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X Y A	JP 2002-217071 A (日立マクセル株式会社) 2002. 08. 02, [0011]-[0024]段落, (ファミリーなし)	1, 3-5, 9-12, 15, 17-22, 25 13, 14, 23, 24 6-8, 16, 26
X Y A	US 6339528 B1 (NESS CAPACITOR CO. LTD.) 2002. 01. 15, 全文, & JP 2001-093512 A	1, 3-5, 9, 10, 12, 15, 17-20, 22, 25 13, 14, 23, 24 6-8, 16, 26

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

09. 12. 03

国際調査報告の発送日

13.01.04

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)
郵便番号 100-8915
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

板谷 一弘

4G

3028

電話番号 03-3581-1101 内線 3416

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	JP 2000-012404 A (ニチコン株式会社) 2000.01.14, 特許請求の範囲の請求項7, (ファミリーなし)	13, 14, 23, 24
X A	R. MOENE, et al, Coating of activated carbon with silicon carbide by chemical vapour deposition, CARBON, 1996, Vol. 34, No. 5, p. 567-579	1, 3-5 6-8
X A	TACHUNG WANG, et al, 25 Modelign of copper(II) removal by iron oxide-coated granular activated carbon, Proc. Ind. Waste. Conf., 1996, Vol. 50th, p. 227-235	1, 3-5 6-8
X A	JP 2000-219507 A (日本カーボン株式会社) 2000.08.08, 特許請求の範囲, (ファミリーなし)	1-5 6-8

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☒ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.